

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Juli 2002 (11.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/053198 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61L 15/60**,
B01J 20/26

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/15150

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Dezember 2001 (20.12.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 65 252.2 29. Dezember 2000 (29.12.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FRENZ, Volker**
[DE/DE]; Siebenmorgenweg 8, 55246 Mainz-Kostheim
(DE). **HERFERT, Norbert** [DE/US]; 3204 Trefoil Drive,
Charlotte, NC 28226-7200 (US). **RIEGEL, Ulrich**
[DE/DE]; Steinackerstr. 6, 60386 Frankfurt (DE). **VOLZ,**
William, E. [US/US]; 401 Blue Heron Pointe, Suffolk,
VA 23435 (US). **MAJETTE, Thomas, H.** [US/US]; 4404
Schoolhouse Path, Portsmouth, VA 23703 (US). **HILL,**
James, M. [US/US]; 2961 Old Glory Road, Virginia Beach,
VA 23456 (US).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/053198 A1

(54) Title: **ABSORBENT COMPOSITIONS**

(54) Bezeichnung: **ABORBIERENDE ZUSAMMENSETZUNGEN**

(57) Abstract: The invention relates to a water-absorbent composition containing, in relation to its weight, between 30 and 100 wt. % of non-water soluble hydrogels which can swell in water. Said hydrogels comprises the following characteristics: a centrifuge retention capacity (CRC) of at least 24 g/g; a saline flow conductivity (SFC) of at least $80 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$; and a free swell rate (FSR) of at least 0,15 g/g and/or a maximum vortex time of 160s.

(57) Zusammenfassung: In einer wasserabsorbierende Zusammensetzung, enthaltend 30 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die wasserabsorbierende Zusammensetzung, nicht wasserlösliche wasserquellfähige Hydrogele, weisen die Hydrogele folgende Merkmale auf: -Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von mindestens 24 g/g, -Saline Flow Conductivity (SFC) von mindestens $80 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$ und -Free Swell Rate (FSR) von mindestens 0,15 g/g und/oder Vortex Time von maximal 160s

Absorbierende Zusammensetzungen

- 5 Die Erfindung betrifft wasserabsorbierende Zusammensetzungen mit erhöhter Permeabilität, Kapazität und Anquellgeschwindigkeit, diese enthaltende Hygieneartikel und Verfahren zur Verbesserung des Eigenschaftsprofils derartiger Hygieneartikel.
- 10 Durch den Einsatz hydrophiler hochquellfähiger Hydrogele in Hygieneartikeln gelang es, das Volumen der Hygieneartikel bei gleichbleibender Wasseraufnahmefähigkeit deutlich zu vermindern. Die Hydrogele wurden dabei vornehmlich anhand ihrer Wasseraufnahmefähigkeit ausgewählt.
- 15 Der aktuelle Trend im Windelaufbau geht dahin, noch dünnere Konstruktionen mit reduziertem Cellulosefaseranteil und erhöhtem Hydrogelanteil herzustellen. Der Vorteil dünnerer Konstruktionen zeigt sich nicht nur in einem verbesserten Tragekomfort, sondern auch in reduzierten Kosten bei Verpackung und Lagerhaltung. Mit dem Trend zu immer dünner werdenden Windelkonstruktionen hat sich das Anforderungsprofil an die
- 20 wasserquellbaren hydrophilen Polymere deutlich verändert. Von entscheidender Bedeutung ist jetzt die Fähigkeit des Hydrogels zur Flüssigkeitsweiterleitung und -verteilung. Aufgrund der höheren Beladung des Hygieneartikels (Polymer pro Flächeneinheit) darf das Polymer im gequollenen Zustand keine Sperrschicht für nachfolgende Flüssigkeit bilden (Gel-Blocking). Weist das Produkt gute
- 25 Transporteigenschaften auf, so kann eine optimale Ausnutzung des gesamten Hygieneartikels gewährleistet werden.
- Generell wird der Effekt des Gel-Blockings in aller Regel damit umgangen, daß man von vornherein zusätzliche Akquisitionsschichten im Hygieneartikel vorsieht, die die
- 30 auftreffende Flüssigkeit als eine Art Zwischenpuffer aufnehmen und innerhalb der Absorptionsschicht verteilen, um sie dann an die Hydrogele abzuleiten. So wird in WO 91/11162 ein Hygieneartikel beschrieben, der eine zusätzliche Flüssigkeitsverteilungsschicht aus chemisch vernetzten Cellulosefasern aufweist.
- 35 Durch Einbau einer zusätzlichen Akquisitionsschicht wird die Flüssigkeit vom Ort des Auftreffens abgeleitet, zwischengepuffert und anschließend durch das Hydrogel-Material in der Geschwindigkeit aufgenommen, die durch lange Optimierungsarbeiten eingestellt

wurde. Man verfolgte dabei ausschließlich den Weg, vor allem im Hinblick auf Absorptionswerte unter Druckbelastung (AUL), bzw. in neuesten Untersuchungen über eine ganze Bandbreite unterschiedlicher Druckbelastungen optimale Absorptionswerte (PAI) zu generieren und den Effekt des Gel-Blockings, der vorrangig bei großen
5 Einsatzmengen hochquellfähiger Hydrogel-Partikel zu beobachten ist, als gegeben hinzunehmen und ihn über den Einbau zusätzlicher Akquisitionsschichten im Hygieneartikel zu kompensieren.

Eine verbesserte Permeabilität der Absorptionsschicht wird gemäß WO 95/26209 erreicht,
10 wenn die hochquellfähigen Hydrogele eine Saline Flow Conductivity (SFC) von mindestens $30 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ aufweisen. Die SFC mißt die Fähigkeit der gebildeten Hydrogelschicht zur Flüssigkeitsweiterleitung unter einem gegebenen Druck. Des weiteren müssen die hochquellfähigen Hydrogele zur Erreichung obiger Zielsetzung Absorptionswerte unter Druck (Performance under Pressure, PUP) von mindestens 23 g/g
15 aufweisen. Die PUP-Werte werden als 60-Minuten-Absorptionswerte für synthetischen Urin unter einem Gewicht von 0.7 psi (5 kPa) ermittelt. Schließlich darf der Gehalt an extrahierbaren Anteilen nicht höher sein als 15%, bezogen auf den Gesamtpolymergehalt.

Nach wie vor zeigen jedoch Hygieneartikel mit dünnen und mit hochquellfähigen
20 Hydrogelen hochbeladenen absorbierenden Zusammensetzungen in der Praxis erhöhte Leckage-Raten. Es wird nach wie vor gefordert, absorbierende Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die bei Einsatz in Hygieneartikeln über gute Transporteigenschaften, schnelle Flüssigkeitsaufnahme bei gleichzeitig hohem Endabsorptionsvermögen verfügen und die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, absorbierende Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die über eine ausgezeichnete Permeabilität, eine hohe Absorptionskapazität sowie eine hohe Anquellgeschwindigkeit verfügen, so daß der Effekt des Gel-Blockings vermieden werden kann. Dieser Umstand erlaubt eine höhere Beladung
30 mit hochquellfähigen Hydrogelen, was wiederum die Herstellung dünnerer Hygieneartikel mit deutlichen Vorteilen hinsichtlich Tragekomfort und Logistik ermöglicht.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine wasserabsorbierende Zusammensetzung, enthaltend 30 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die wasserabsorbierende
35 Zusammensetzung, nicht wasserlösliche wasserquellfähige Hydrogele, wobei die Hydrogele folgende Merkmale aufweisen: Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von mindestens 24 g/g, Saline Flow Conductivity (SFC) von mindestens $80 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ und

Free Swell Rate (FSR) von mindestens 0,15 g/g s und/oder Vortex Time von maximal 160 s.

5 Zudem wird die Aufgabe erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Verbesserung des Leistungsprofils von wasserabsorbierenden Zusammensetzungen durch Erhöhung der Permeabilität, Kapazität und Anquellgeschwindigkeit der wasserabsorbierenden Zusammensetzungen durch Einsatz von nicht wasserlöslichen, wasserquellfähigen Hydrogelen, die folgendes Eigenschaftsspektrum zeigen: Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von mindestens 24 g/g, Saline Flow Conductivity (SFC) von mindestens 80×10^{-7} 10 $\text{cm}^3 \text{ s/g}$ und Free Swell Rate (FSR) von mindestens 0,15 g/g s und/oder Vortex Time von maximal 160 s, in den wasserabsorbierenden Zusammensetzungen.

Zudem wird die Aufgabe erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Bestimmung von wasserabsorbierenden Zusammensetzungen mit hoher Permeabilität, Kapazität und 15 Anquellgeschwindigkeit durch Messung der Zentrifugenretentionskapazität (CRC), Saline Flow Conductivity (SFC), Free Swell Rate (FSR) und/oder Vortex Time für in einer gegebenen wasserabsorbierenden Zusammensetzung enthaltene nicht wasserlösliche, wasserquellfähige Hydrogele und Bestimmung der wasserabsorbierenden Zusammensetzungen, deren Hydrogele folgendes Eigenschaftsspektrum zeigen: CRC von 20 mindestens 24 g/g, SFC von mindestens $80 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ und von mindestens 0,15 g/g s und/oder Vortex Time von maximal 160 s.

Weiterhin wird die Aufgabe erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von wasserabsorbierenden Zusammensetzungen, die nicht wasserlösliche, wasserquellfähige 25 Hydrogele enthalten, welche folgende Merkmale aufweisen: Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von mindestens 24 g/g, Saline Flow Conductivity (SFC) von mindestens $80 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ und Free Swell Rate (FSR) von mindestens 0,15 g/g s und/oder Vortex Time von maximal 160 s, in Hygieneartikeln oder anderen Artikeln, die zur Absorption wässriger Flüssigkeiten dienen, zur Erhöhung der Permeabilität, 30 Kapazität und Anquellgeschwindigkeit.

Es wurde gefunden, daß bei Einsatz von hochquellfähigen Hydrogelen mit einem speziellen Merkmalsspektrum aus Absorptionskapazität, Absorptionsrate und Permeabilität die Herstellung von absorbierenden Zusammensetzungen mit hohem Hydrogel-Gehalt 35 ermöglicht wird, deren hochquellfähige Polymerpartikel sich durch hohe Absorptionskapazität und gute Flüssigkeitsverteilung auszeichnen. Bei Einsatz von hochquellfähigen Hydrogelen mit der erfindungsgemäßen Eigenschaftskombination kann

eine absorbierende Zusammensetzung mit verbesserter Permeabilität und hoher Kapazität generiert werden. Durch den so ermöglichten erhöhten Anteil an hochquellfähigen Hydrogelen mit hoher Kapazität weist die absorbierende Zusammensetzung enorme Absorptionsleistungen auf, so daß auch das Problem der Leckage umgangen wird.

5 Gleichzeitig wird die hohe Absorptionskapazität voll ausgeschöpft.

Der Begriff "wasserabsorbierend" bezieht sich auf Wasser und wäßrige Systeme, die organische und anorganische Verbindungen gelöst enthalten können, insbesondere auf Körperflüssigkeiten wie Urin, Blut oder diese enthaltende Flüssigkeiten.

10 Die absorbierende Zusammensetzung eignet sich für den Einsatz in Hygieneartikeln, wie Windeln, Damenbinden und Inkontinenzeinlagen, die für den einmaligen Gebrauch bestimmt sind.

Die absorbierende Zusammensetzung kann vorzugsweise einen hohen Anteil an
15 hochquellfähigen Hydrogelen aufweisen, so daß deren Anteil in der absorbierenden Zusammensetzung mindestens 30 Gew.-%, besser mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60%, mehr bevorzugt mindestens 70%, insbesondere bevorzugt 80% und außerordentlich bevorzugt mindestens 90% beträgt.

20 Erfindungsgemäß gelangen Hydrogele mit folgenden Eigenschaftskombinationen zum Einsatz:

- CRC ≥ 24 g/g, bevorzugt ≥ 26 g/g, mehr bevorzugt ≥ 28 g/g, noch mehr bevorzugt ≥ 30 g/g, insbesondere bevorzugt CRC ≥ 32 g/g und am meisten bevorzugt ≥ 35 g/g

25 und

- SFC $\geq 80 \times 10^{-7}$ cm³ s/g, bevorzugt $\geq 100 \times 10^{-7}$ cm³ s/g, mehr bevorzugt $\geq 120 \times 10^{-7}$ cm³ s/g, noch mehr bevorzugt $\geq 150 \times 10^{-7}$ cm³ s/g, insbesondere bevorzugt $\geq 200 \times 10^{-7}$ cm³ s/g, am meisten bevorzugt $\geq 300 \times 10^{-7}$ cm³ s/g

und

30 - Free Swell Rate $\geq 0,15$ g/gs, bevorzugt $\geq 0,20$ g/gs, mehr bevorzugt $\geq 0,30$ g/gs, noch mehr bevorzugt $\geq 0,50$ g/gs, insbesondere bevorzugt $\geq 0,70$ g/gs, am meisten bevorzugt $\geq 1,00$ g/gs und/oder Vortex Time ≥ 160 s, bevorzugt Vortex Time ≥ 120 s, mehr bevorzugt Vortex Time ≥ 90 s, insbesondere bevorzugt Vortex Time ≥ 60 s, am meisten bevorzugt Vortex Time ≥ 30 s.

35

Die wasserquellfähigen Hydrogele können in Verbindung mit einem Trägermaterial für die Hydrogele vorliegen. Sie können vorzugsweise als Partikel in einer Polymerfasermatrix

oder einem offenporigen Polymerschäum eingebettet vorliegen, sie können jedoch auch an einem flächigen Trägermaterial fixiert sein oder als Partikel in aus einem Trägermaterial gebildeten Kammern vorliegen.

- 5 Zudem können die Hydrogele mit einem sterischen oder elektrostatischen Abstandhalter beschichtet sein.

Die erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Zusammensetzungen können durch

- 10 - Herstellen der wasserquellfähigen Hydrogele,
- gegebenenfalls Beschichten der Hydrogele mit einem sterischen oder elektrostatischen Abstandhalter und
- Verbinden der Hydrogele mit dem Trägermaterial, vorzugsweise Einbringen der Hydrogele in eine Polymerfasermatrix oder einen offenporigen Polymerschäum
15 oder in aus einem Fasermaterial gebildeten Kammern oder Fixieren an einem flächigen Trägermaterial

hergestellt werden.

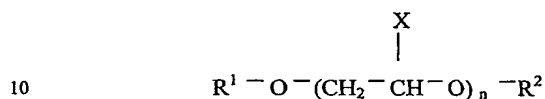
- 20 Die wasserabsorbierenden Zusammensetzungen werden insbesondere zur Herstellung von Hygieneartikeln oder anderen Artikeln, die zur Absorption wässriger Flüssigkeiten dienen, eingesetzt. Derartige Hygieneartikel enthalten vorzugsweise eine wie vorstehend definierte wasserabsorbierende Zusammensetzung zwischen einem flüssigkeitsdurchlässigen Deckblatt und einem flüssigkeitsundurchlässigen Rückblatt. Sie können in Form von
25 Windeln, Damenbinden und Inkontinenzprodukten wie Einlagen vorliegen.

Der Aufbau der wasserquellfähigen Hydrogele und ihr Einsatz wird nachstehend näher erläutert.

30 **Wasserquellfähige Hydrogele**

- Hydrogel-formende Polymere sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfpopf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf eine geeignete Pfpopfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether,
35 vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate, Alginat und Carrageenane.

Geeignete Pfropfgrundlagen können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, Cellulose oder Cellulosederivate sowie andere Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyvinylalkohol, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, Polyamine, Polyamide sowie hydrophile Polyester. Geeignete Polyalkylenoxide haben beispielsweise die Formel



R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Aryl,
 X Wasserstoff oder Methyl und
 n eine (ganze) Zahl von 1 bis 10000 bedeuten.

15

R¹ und R² bedeuten bevorzugt Wasserstoff, (C₁ - C₄)-Alkyl, (C₂ - C₆)-Alkenyl oder Phenyl.

Bevorzugt sind als Hydrogel-formende Polymere vernetzte Polymere mit Säuregruppen, die überwiegend in Form ihrer Salze, in der Regel Alkali- oder Ammoniumsalze, vorliegen. Derartige Polymere quellen bei Kontakt mit wässrigen Flüssigkeiten besonders stark zu Gelen auf.

Bevorzugt sind Polymere, die durch vernetzende Polymerisation oder Copolymerisation von Säuregruppen Tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren oder deren Salzen erhalten werden. Ferner ist es möglich, diese Monomere ohne Vernetzer zu (co)polymerisieren und nachträglich zu vernetzen.

Solche Säuregruppen tragenden Monomere sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₂₅-Carbonsäuren oder Anhydride wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure. Weiterhin kommen monoethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren in Betracht, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfomethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryl-oxypropylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Styrolsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-

methylpropansulfonsäure. Die Monomeren können allein oder in Mischung untereinander eingesetzt werden.

Bevorzugt eingesetzte Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidpropansulfonsäure oder Mischungen dieser Säuren, z. B. Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Mischungen aus Acrylsäure und Acrylamidpropansulfonsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Vinylsulfonsäure.

Zur Optimierung von Eigenschaften kann es sinnvoll sein, zusätzliche monoethylenisch ungesättigte Verbindungen einzusetzen, die keine Säuregruppen tragen, aber mit den säuregruppentragenden Monomeren copolymerisierbar sind. Hierzu gehören beispielsweise die Amide und Nitrile von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. Acrylamid, Methacrylamid und N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methylvinylacetamid, Acrylnitril und Methacrylnitril. Weitere geeignete Verbindungen sind beispielsweise Vinylester von gesättigten C₁- bis C₄-Carbonsäuren wie Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat, Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie Ethylvinylether oder Butylvinylether, Ester von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren, z. B. Ester aus einwertigen C₁- bis C₁₈-Alkoholen und Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure, z. B. Maleinsäuremonomethylester, N-Vinylactame wie N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam, Acrylsäure- und Methacrylsäureester von alkoxylierten einwertigen, gesättigten Alkoholen, z. B. von Alkoholen mit 10 bis 25 C-Atome, die mit 2 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind, sowie Monoacrylsäureester und Monomethacrylsäureester von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, wobei die Molmassen (M_n) der Polyalkylenglykole beispielsweise bis zu 2000 betragen können. Weiterhin geeignete Monomere sind Styrol und alkylsubstituierte Styrole wie Ethylstyrol oder tert.-Butylstyrol.

Diese keine Säuregruppen tragenden Monomere können auch in Mischung mit anderen Monomeren eingesetzt werden, z. B. Mischungen aus Vinylacetat und 2-Hydroxyethylacrylat in beliebigem Verhältnis. Diese keine Säuregruppen tragenden Monomere werden der Reaktionsmischung in Mengen zwischen 0 und 50 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 20 Gew.-% zugesetzt.

Bevorzugt werden vernetzte Polymere aus Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die gegebenenfalls vor oder nach der Polymerisation in ihre Alkali- oder Ammoniumsalze überführt werden, und aus 0 – 40 Gew.-%, bezogen auf ihr

Gesamtgewicht, keine Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren.

- 5 Bevorzugt werden vernetzte Polymere aus monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₂-Carbonsäuren und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalzen. Insbesondere werden vernetzte Polyacrylsäuren bevorzugt, deren Säuregruppen zu 25 – 100 % als Alkali- oder Ammoniumsalze vorliegen.

- 10 Als Vernetzer können Verbindungen fungieren, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen. Beispiele für Verbindungen dieses Typs sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 106 bis 8500, vorzugsweise 400 bis 2000, ableiten, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, 15 Ethylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldiacrylat Propylenglykoldimethacrylat, Butandioldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Allylmethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zweifach bzw. mehrfach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Glycerin oder Pentaerythrit, 20 Triallylamin, Dialkyldiallylammoniumhalogenide wie Dimethyldiallylammoniumchlorid und Diethyldiallylammoniumchlorid, Tetraallylethylendiamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylenglykoldivinylether von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichtes von 106 bis 4000, Trimethylolpropandiallylether, Butandioldivinylether, Pentaerythrittriallylether, Umsetzungsprodukte von 1 Mol Ethylenglykoldiglycidylether oder 25 Polyethylenglykoldiglycidylether mit 2 Mol Pentaerythritoltriallylether oder Allylalkohol, und/oder Divinylethylenharnstoff. Vorzugsweise setzt man wasserlösliche Vernetzer ein, z. B. N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols ableiten, Vinylether von 30 Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat oder Triacrylate und Trimethacrylate von Additionsprodukten von 6 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Glycerin, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinylharnstoff.
- 35 Als Vernetzer kommen außerdem Verbindungen in Betracht, die mindestens eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten. Die funktionelle Gruppe dieser Vernetzer muß in der Lage sein, mit den

- funktionellen Gruppen, im wesentlichen den Säuregruppen, der Monomeren zu reagieren. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Hydroxyl-, Amino-, Epoxi- und Aziridinogruppen. Verwendung finden können z. B. Hydroxyalkylester der oben genannten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. 2-Hydroxyethylacrylat,
- 5 Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxybutylmethacrylat, Allylpiperidiniumbromid, N-Vinylimidazole wie N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol und N-Vinylimidazoline wie N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder 1-Vinyl-2-propylimidazolin, die in Form der freien Basen, in quaternisierter Form oder als
- 10 Salz bei der Polymerisation eingesetzt werden können. Außerdem eignen sich Dialkylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat. Die basischen Ester werden vorzugsweise in quaternisierter Form oder als Salz eingesetzt. Weiterhin kann z. B. auch Glycidyl(meth)acrylat eingesetzt werden.
- 15 Weiterhin kommen als Vernetzer Verbindungen in Betracht, die mindestens zwei funktionelle Gruppen enthalten, die in der Lage sind, mit den funktionellen Gruppen, im wesentlichen den Säuregruppen der Monomeren zu reagieren. Die hierfür geeigneten funktionellen Gruppen wurden bereits oben genannt, d. h. Hydroxyl-, Amino-, Epoxi-,
- 20 Isocyanat-, Ester-, Amido- und Aziridinogruppen. Beispiele für solche Vernetzer sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Triethanolamin, Propylenglykol, Polypropylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Ethanolamin, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan,
- 25 Pentaerythrit, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Polyvinylalkohol, Sorbit, Stärke, Polyglycidylether wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykol-diglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Diglycerinpolyglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Pentaerythritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether und Polypropylenglykoldiglycidylether,
- 30 Polyaziridinverbindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridinyl)-propionat], 1,6-Hexamethylendiethylenharnstoff, Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxyverbindungen wie Epichlorhydrin und α -Methylepifluorhydrin, Polyisocyanate wie 2,4-Toluylendiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-
- 35 dioxolan-2-on, weiterhin Bisoxazoline und Oxazolidone, Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin, ferner polyquaternäre Amine wie Kondensationsprodukte von Dimethylamin mit Epichlorhydrin, Homo- und Copolymere

von Diallyldimethylammoniumchlorid sowie Homo- und Copolymerisate von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, die gegebenenfalls mit beispielsweise Methylchlorid quaterniert sind.

- 5 Weitere geeignete Vernetzer sind polyvalente Metallionen, die in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden. Beispiele für solche Vernetzer sind Magnesium-, Calcium-, Barium- und Aluminiumionen. Diese Vernetzer werden beispielsweise als Hydroxide, Carbonate oder Hydrogencarbonate eingesetzt. Weitere geeignete Vernetzer sind multifunktionelle Basen, die ebenfalls in der Lage sind, ionische Vernetzungen
10 auszubilden, beispielsweise Polyamine oder deren quaternierte Salze. Beispiele für Polyamine sind Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin und Polyethylenimine sowie Polyamine mit Molmassen von jeweils bis zu 4000000.
- 15 Die Vernetzer sind in der Reaktionsmischung beispielsweise von 0,001 bis 20 und vorzugsweise von 0,01 bis 14 Gew.-% vorhanden.

- Die Polymerisation wird wie allgemein üblich durch einen Initiator ausgelöst. Auch eine Initiierung der Polymerisation durch Einwirkung von Elektronenstrahlen auf die
20 polymerisierbare, wässrige Mischung ist möglich. Die Polymerisation kann allerdings auch in Abwesenheit von Initiatoren der obengenannten Art durch Einwirkung energiereicher Strahlung in Gegenwart von Photoinitiatoren ausgelöst werden. Als Polymerisationsinitiatoren können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden, z. B. Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxide, Persulfate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxkatalysatoren. Be-
25 vorzugt ist der Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z. B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet
30 werden. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methyläthylketonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohecanoat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperisononanoat, tert.-Butylpermaleat, tert.-Butylperbenzoat, Di-(2-ethylhexyl)peroxidicarbonat, Dicyclohexylperoxidicarbonat, Di-(4-
35 tert.-butylcyclohexyl)peroxidicarbonat, Dimyristilperoxidicarbonat, Diacetylperoxidicarbonat, Allylperester, Cumylperoxineodecanoat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat, Acetylcyclohexylsulfonylperoxid, Dilaurylperoxid, Dibenzoylperoxid

und tert.-Amylperneodekanoat. Besonders geeignete Polymerisationsinitiatoren sind wasserlösliche Azostarter, z. B. 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis[2-(2'-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 4,4'-Azo bis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z. B. in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.

Als Initiatoren kommen außerdem Redoxkatalysatoren in Betracht. Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidierende Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindungen und als reduzierende Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalimetallhydrogensulfit, -sulfit, -thiosulfat, -hyposulfit, -pyro-sulfit oder -sulfid, Metallsalze, wie Eisen(II)-ionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumsulfit. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren verwendet man beispielsweise 3×10^{-6} bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des Redoxkatalysatorsystems und 0,001 bis 5,0 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators.

Wenn man die Polymerisation durch Einwirkung energiereicher Strahlung auslöst, verwendet man üblicherweise als Initiator sogenannte Photoinitiatoren. Hierbei kann es sich beispielsweise um sogenannte α -Spalter, H-abstrahierende Systeme oder auch um Azide handeln. Beispiele für solche Initiatoren sind Benzophenon-Derivate wie Michlers-Keton, Phenanthren-Derivate, Fluoren-Derivate, Anthrachinon-Derivate, Thioxanton-Derivate, Cumarin-Derivate, Benzoinether und deren Derivate, Azoverbindungen wie die oben genannten Radikalbildner, substituierte Hexaarylbisimidazole oder Acylphosphinoxide. Beispiele für Azide sind: 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidocinnamat, 2-(N,N-Dimethyl-amino)-ethyl-4-azidonaphthylketon, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidobenzoat, 5-Azido-1-naphthyl-2'-(N,N-dimethylamino)ethylsulfon, N-(4-Sulfonylazidophenyl)maleinimid, N-Acetyl-4-sulfonylazidoanilin, 4-Sulfonylazidoanilin, 4-Azidoanilin, 4-Azidophenacylbromid, p-Azidobenzoessäure, 2,6-Bis(p-azidobenzyliden)cyclohexanon und 2,6-Bis-(p-azidobenzyliden)-4-methylcyclohexanon. Die Photoinitiatoren werden, falls sie eingesetzt werden, üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren angewendet.

Bei der nachträglichen Vernetzung werden Polymere, die durch die Polymerisation der oben genannten monoethylenisch ungesättigten Säuren und gegebenenfalls monoethylenisch ungesättigten Comonomere hergestellt wurden und die ein Molekulargewicht größer 5000, bevorzugt größer 50000 aufweisen, mit Verbindungen umgesetzt, die mindestens zwei
5 gegenüber Säuregruppen reaktive Gruppen aufweisen. Diese Umsetzung kann bei Raumtemperatur oder aber bei erhöhten Temperaturen bis zu 220 °C erfolgen.

Die geeigneten funktionellen Gruppen wurden bereits oben genannt, d.h. Hydroxyl-, Amino-, Epoxi-, Isocyanat-, Ester-, Amido- und Aziridinogruppen, ebenso Beispiele für
10 solche Vernetzer.

Weitere geeignete Vernetzer zur Nachvernetzung sind polyvalente Metallionen, die in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden. Beispiele für solche Vernetzer sind oben bereits aufgeführt worden. Weitere geeignete Vernetzer sind multifunktionelle Basen, die
15 ebenfalls in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden; auch hier sind Beispiele solcher Verbindungen bereits oben genannt.

Die Vernetzer werden den Säuregruppe tragenden Polymeren oder Salzen in Mengen von 0,5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge des
20 eingesetzten Polymers, zugesetzt.

Die vernetzten Polymere werden vorzugsweise neutralisiert eingesetzt. Die Neutralisation kann jedoch auch nur teilweise erfolgt sein. Der Neutralisationsgrad beträgt bevorzugt 25 bis 100 %, insbesondere 50 bis 100 %. Als Neutralisationsmittel kommen in Frage:
25 Alkalimetallbasen oder Ammoniak bzw. Amine. Vorzugsweise wird Natronlauge oder Kalilauge verwendet. Die Neutralisation kann jedoch auch mit Hilfe von Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat oder anderen Carbonaten oder Hydrogencarbonaten oder Ammoniak vorgenommen werden. Darüber hinaus sind primäre, sekundäre und tertiäre Amine einsetzbar.

Als technische Verfahren zur Herstellung dieser Produkte können alle Verfahren Anwendung finden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbent eingesetzt werden, wie sie z. B. im Kapitel 3 in "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz and A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, erläutert sind.
30

Bevorzugt ist die Polymerisation in wäßriger Lösung als sogenannte Gelpolymerisation. Dabei werden 10 bis 70 Gew.-%ige wäßrige Lösungen der Monomere und gegebenenfalls
35

einer geeigneten Pfropfgrundlage in Gegenwart eines Radikalinitiators unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes polymerisiert.

Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0 °C und 150 °C, vorzugsweise zwischen 10 °C und 100 °C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisatze, z.B. im Temperaturbereich 50 bis 130 °C, vorzugsweise 70 bis 100 °C, können die Qualitätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden.

Bevorzugt werden Hydrogel formende Polymere, die oberflächennachvernetzt sind. Die Oberflächennachvernetzung kann in an sich bekannter Weise mit getrockneten, gemahlenen und abgeseibten Polymerpartikeln geschehen.

Hierzu werden Verbindungen, die mit den funktionellen Gruppen der Polymere unter Vernetzung reagieren können, vorzugsweise in Form einer wasserhaltigen Lösung auf die Oberfläche der Hydrogel-Partikel aufgebracht. Die wasserhaltige Lösung kann wassermischbare organische Lösungsmittel enthalten. Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, i-Propanol oder Aceton.

Geeignete Nachvernetzungsmittel sind beispielsweise

- Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Phosphonsäurediglycidylether oder Ethylenglykoldiglycidylether, Bischlorhydrinether von Polyalkylenglykolen,
- Alkoxysilylverbindungen,
- Polyaziridine, Aziridin-Einheiten enthaltende Verbindungen auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Bis-N-aziridinomethan,
- Polyamine oder Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin,

- Polyole wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Methyltriglykol, Polyethylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 200 – 10000, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, Sorbit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat,
5
- Kohlensäurederivate wie Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin, Dicyandiamid, 2-Oxazolidinon und dessen Derivate, Bisoxazolin, Polyoxazoline, Di- und Polyisocyanate,
10
- Di- und Poly-N-methylolverbindungen wie beispielsweise Methylenbis(N-methylol-methacrylamid) oder Melamin-Formaldehyd-Harze,
- Verbindungen mit zwei oder mehr blockierten Isocyanat-Gruppen wie
15 beispielsweise Trimethylhexamethylendiisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethyl-piperidinon-4.

Bei Bedarf können saure Katalysatoren wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Phosphorsäure, Borsäure oder Ammoniumdihydrogenphosphat zugesetzt werden.

20

Besonders geeignete Nachvernetzungsmittel sind Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Ethylenglykoldiglycidylether, die Umsetzungsprodukte von Polyamidoaminen mit Epichlorhydrin und 2-Oxazolidinon.

- 25 Das Aufbringen der Vernetzer-Lösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in herkömmlichen Reaktionsmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Patterson-Kelly-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödige-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer, Wirbelschichtmischer und Schugi-Mix. Nach Aufsprühen der Vernetzer-Lösung kann ein Temperaturbehandlungsschritt nachfolgen,
30 bevorzugt in einem nachgeschalteten Trockner, bei einer Temperatur zwischen 80 und 230 °C, bevorzugt 80 - 190 °C, und besonders bevorzugt zwischen 100 und 160 °C, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 6 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 10 Minuten bis 1 Stunde, wobei sowohl Spaltprodukte als auch Lösungsmittelanteile entfernt werden können. Die Trocknung kann aber auch im Mischer
35 selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen eines vorgewärmten Trägergases.

In einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung wird das Hydrogel formende Polymer anschließend mit einem sterischen oder elektrostatischen Abstandshalter gecoated. Als sterische Abstandshalter können inerte Pulver, wie beispielsweise Silikate mit Band-, Ketten- oder Blattstruktur (Montmorillonit, Kaolinit, Talk), Zeolithe, Aktivkohlen oder Polykieselsäuren fungieren. Weitere anorganische inerte Abstandshalter sind beispielsweise Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Aluminiumoxid, Titandioxid und Eisen(II)-oxid. Als inerte Abstandshalter auf organischer Basis können beispielsweise Polyalkylmethacrylate oder Thermoplaste wie Polyvinylchlorid fungieren.

5 Bevorzugt gelangen Polykieselsäuren zum Einsatz, die je nach Herstellungsart zwischen Fällungskieselsäure und pyrogenen Kieselsäuren unterschieden werden. Beide Varianten sind unter dem Namen AEROSIL® (pyrogene Kieselsäuren) bzw. Silica FK, Sipernat®, Wessalon® (Fällungskieselsäure) kommerziell erhältlich. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Fällungskieselsäuren. Das Coating der Hydrogel formenden Polymere mit

15 inertem Abstandshaltermaterial kann durch Aufbringen der inerten Abstandshalter in einem wäßrigen oder wassermischbarem Medium oder aber durch Aufbringen der inerten Abstandshalter in Pulverform auf pulverförmiges Hydrogel formendes Polymer erfolgen. Die Applikation der wäßrigen bzw. wassermischbaren Medien erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen auf trockenes Polymerpulver. In einer besonders bevorzugten

20 Herstellungsvariante werden reine Pulver / Pulver-Mischungen aus pulverförmigem inertem Abstandshaltermaterial und Hydrogel-formendes Polymer hergestellt. Das inerte Abstandshaltermaterial wird zu einem Anteil von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,3 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des gecoateten Hydrogels, auf die Oberfläche des Hydrogel-formenden

25 Polymers aufgebracht.

Als elektrostatische Abstandshalter können kationische Komponenten eingesetzt werden. Generell ist es möglich, zum Zweck der elektrostatischen Abstoßung kationische Polymere zuzusetzen. Dies gelingt beispielsweise mit Polyalkylenpolyaminen, kationischen

30 Derivaten von Polyacrylamiden, Polyethylenimin, polyquartären Aminen, wie z. B. Kondensationsprodukten aus Hexamethyldiamin, Dimethylamin und Epichlorhydrin, Kondensationsprodukten aus Dimethylamin und Epichlorhydrin, Copolymerisaten aus Hydroxyethylcellulose und Diallyldimethylammoniumchlorid, Copolymerisaten aus Acrylamid und β -Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, Hydroxycellulose

35 umgesetzt mit Epichlorhydrin, dann quaternisiert mit Trimethylamin, Homopolymerisaten von Diallyldimethylammoniumchlorid oder Additionsprodukten von Epichlorhydrin an Amidoamine. Polyquartäre Amine können des weiteren auch durch Umsetzung von

Dimethylsulfat mit Polymeren, wie Polyethylenimin, Copolymeren von Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethylmethacrylat oder Copolymeren von Ethylmethacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat synthetisiert werden. Die polyquartären Amine sind in einem breiten Molekulargewichtsbereich verfügbar.

5 Elektrostatische Abstandshalter werden auch generiert durch Aufbringen einer vernetzten, kationischen Hülle, entweder durch Reagenzien, die mit sich selbst ein Netzwerk bilden können wie Additionsprodukte von Epichlorhydrin an Polyamidoamine, oder durch den Auftrag von kationischen Polymeren, die mit einem zugesetzten Vernetzer reagieren
10 können, z. B. Polyamine oder Polyimine in Kombination mit Polyepoxiden, multifunktionellen Estern, multifunktionellen Säuren oder multifunktionellen (Meth)acrylaten. Zum Einsatz gelangen können alle multifunktionellen Amine mit primären oder sekundären Amino-Gruppen wie z.B.: Polyethylenimin, Polyallylamin, Polylysin, bevorzugt Polyvinylamin. Weitere Beispiele für Polyamine sind Ethylendiamin,
15 Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin und Polyethylenimine sowie Polyamine mit Molmassen von jeweils bis zu 400000.

Elektrostatische Abstandshalter können auch durch Zusatz von Lösungen zwei- oder mehrwertiger Metallsalz-Lösungen aufgebracht werden. Beispiele für zwei- oder
20 mehrwertige Metall-Kationen sind Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , $Fe^{2+/3+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{+2+} , Zn^{2+} , Y^{3+} , Zr^{4+} , Ag^{+} , La^{3+} , Ce^{4+} , Hf^{4+} , und Au^{+3+} , bevorzugte Metall-Kationen sind Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} und La^{3+} , und besonders bevorzugte Metall-Kationen sind Al^{3+} , Ti^{4+} und Zr^{4+} . Die Metall-Kationen können sowohl allein als auch im Gemisch untereinander eingesetzt werden. Von den genannten Metall-Kationen sind alle Metallsalze
25 geeignet, die eine ausreichende Löslichkeit in dem zu verwendenden Lösungsmittel besitzen. Besonders geeignet sind Metallsalze mit schwach komplexierenden Anionen wie zum Beispiel Chlorid, Nitrat und Sulfat. Als Lösungsmittel für die Metallsalze können Wasser, Alkohole, DMF, DMSO sowie Mischungen dieser Komponenten eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Wasser und Wasser/Alkohol-Mischungen wie
30 Wasser/Methanol oder Wasser/1,2-Propandiol.

Im Herstellungsverfahren können die elektrostatischen Abstandshalter wie im Falle der inerten Abstandshalter durch Aufbringen in einem wäßrigen oder wassermischbarem Medium appliziert werden. Dies ist die bevorzugte Herstellungsvariante beim Zusatz von
35 Metallsalzen. Kationische Polymere werden durch Aufbringen einer wässrigen Lösung oder in einem wassermischbaren Lösungsmittel, gegebenenfalls auch als Dispersion, oder aber durch Aufbringen in Pulverform auf pulverförmiges Hydrogel-formendes Polymer

appliziert. Die Applikation der wäßrigen bzw. wassermischbaren Medien erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen auf trockenes Polymerpulver. Das Polymerpulver kann anschließend gegebenenfalls getrocknet werden. Die kationischen Abstandhalter werden zu einem Anteil von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des gecoateten Hydrogels, auf die Oberfläche des Hydrogel-formenden Polymers aufgebracht.

Die hochquellfähigen (wasserquellfähigen) Hydrogele können zusammen mit Strukturbildnern (Trägermaterialien) die wasserabsorbierende Zusammensetzung bilden. Dies kann z. B. eine Fasermatrix sein, die aus einem Cellulosefasergemisch (airlaid web, wet laid web) oder aus synthetischen Polymerfasern (meltblown web, spunbonded web), oder aber aus einem Misch-Faserwerk aus Cellulosefasern und synthetischen Fasern besteht. Des weiteren können offenporige Schäume oder ähnliches zum Einbau hochquellfähiger Hydrogele dienen.

Alternativ kann eine derartige Zusammensetzung durch Fusion zweier Einzelschichten entstehen, wobei eine oder besser eine Vielzahl an Kammern gebildet wird, die die hochquellfähigen Hydrogele enthalten. In diesem Fall sollte mindestens eine der beiden Schichten wasserdurchlässig sein. Die zweite Schicht kann entweder wasserdurchlässig oder wasserundurchlässig sein. Als Schichtenmaterial können Tissues oder sonstiges Gewebe, geschlossene oder offenporige Schäume, perforierte Filme, Elastomere oder Gewebe aus Fasermaterial zum Einsatz gelangen. Wenn die absorbierende Zusammensetzung aus einer Komposition von Schichten besteht, sollte das Schichtenmaterial eine Porenstruktur aufweisen, deren Porenabmessungen klein genug sind, um die hochquellfähigen Hydrogelpartikel zurückzuhalten. Obige Beispiele zur Komposition der absorbierenden Zusammensetzung schließen auch Lamine aus mindestens zwei Schichten mit ein, zwischen die die hochquellfähigen Hydrogele eingebaut und fixiert werden.

Des weiteren kann die absorbierende Zusammensetzung aus einem Trägermaterial, wie z. B. einem Polymerfilm bestehen, auf dem die hochquellfähigen Hydrogelpartikel fixiert werden. Die Fixierung kann sowohl ein- als auch beidseitig vorgenommen werden. Das Trägermaterial kann wasserdurchlässig oder wasserundurchlässig sein.

In obigen absorbierenden Zusammensetzungen werden die hochquellfähigen Hydrogele mit einem Gewichtsanteil von 30 bis 100 Gew.-%, besser von 50 bis 100 Gew.-%, bevorzugt von 60 bis 100 Gew.-%, mehr bevorzugt von 70 bis 100 Gew.-%, insbesondere

bevorzugt von 80 bis 100 Gew.-% und außerordentlich bevorzugt von 90 bis 100 Gew.-% basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung, eingebaut.

5 Stellt obige Komposition der absorbierenden Zusammensetzung eine Fasermatrix dar, so resultiert die absorbierende Zusammensetzung aus einer Mischung von Fasermaterialien und hochquellfähigen Hydrogelen. In diesem Fasergemisch werden die hochquellfähigen Hydrogele mit einem Gewichtsanteil von vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, besser mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-% basierend auf dem Gesamtgewicht der absorbierenden Zusammensetzung eingebaut.

10 Dem Aufbau der vorliegenden erfindungsgemäßen absorbierenden Zusammensetzung können vielfältige Fasermaterialien zugrundeliegen, die als Fasernetzwerk oder Matrices zum Einsatz gelangen. Mit eingeschlossen von der vorliegenden Erfindung sind sowohl Fasern natürlichen Ursprungs (modifiziert oder unmodifiziert), als auch Synthesefasern.

15 Beispiele für Cellulosefasern schließen jene ein, die üblicherweise bei Absorptionsprodukten verwendet werden, wie Flauschzellstoff und Zellstoff vom Baumwolltyp. Die Materialien (Nadel- oder Laubhölzer), Herstellungsverfahren, wie chemischer Zellstoff, halbchemischer Zellstoff, chemothermischer mechanischer Zellstoff (CTMP) und Bleichverfahren sind nicht besonders eingeschränkt. So finden beispielsweise
20 natürliche Cellulosefasern wie Baumwolle, Flachs, Seide, Wolle, Jute, Ethylcellulose und Celluloseacetat Anwendung.

Geeignete synthetische Fasern werden hergestellt aus Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid, 25 Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenchlorid, Polyacrylverbindungen wie ORLON®, Polyvinylacetat, Polyethylvinylacetat, löslicher oder unlöslicher Polyvinylalkohol. Beispiele für synthetische Fasern schließen thermoplastische Polyolefinfasern, wie Polyethylenfasern (PULPEX®), Polypropylenfasern und Polyethylen-Polypropylen-Zweikomponentenfasern, Polyesterfasern, wie Polyethylenterephthalatfasern (DACRON® oder KODEL®), 30 Copolyester, Polyvinylacetat, Polyethylvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyacryle, Polyamide, Copolyamide, Polystyrol und Copolymere der vorstehend genannten Polymere, sowie Zweikomponentenfasern aus Polyethylenterephthalat-Polyethylen-Isophthalat-Copolymer, Polyethylvinylacetat/Polypropylen, Polyethylen/Polyester, Polypropylen/Polyester, 35 Copolyester/Polyester, Polyamidfasern (Nylon), Polyurethanfasern, Polystyrolfasern und Polyacrylnitrilfasern ein. Bevorzugt sind Polyolefinfasern, Polyesterfasern und deren Zweikomponentenfasern. Weiterhin bevorzugt sind in der Wärme haftende

Zweikomponentenfasern aus Polyolefin vom Hülle-Kern-Typ und Seite-an-Seite-Typ wegen ihrer ausgezeichneten Formbeständigkeit nach der Flüssigkeitsabsorption.

- Die genannten synthetischen Fasern werden bevorzugt in Kombination mit thermoplastischen Fasern eingesetzt. Bei der Hitzebehandlung migrieren letztere teilweise in die Matrix des vorhandenen Fasermaterials und stellen so beim Abkühlen Verbindungsstellen und erneute Versteifungselemente dar. Zusätzlich bedeutet der Zusatz thermoplastischer Fasern eine Erweiterung der vorliegenden Porenabmessungen nach erfolgter Hitzebehandlung. Auf diese Weise ist es möglich, durch kontinuierliches Zudosieren von thermoplastischen Fasern während der Bildung der Absorptionsschicht den Anteil thermoplastischer Fasern zum Deckblatt hin kontinuierlich zu steigern, wodurch ein ebenso kontinuierlicher Anstieg der Porengrößen resultiert. Thermoplastische Fasern können aus einer Vielzahl thermoplastischer Polymere gebildet werden, die einen Schmelzpunkt von weniger als 190 °C, bevorzugt zwischen 75 °C und 175 °C aufweisen. Bei diesen Temperaturen ist noch keine Schädigung der Cellulosefasern zu erwarten.

- Längen und Durchmesser der vorstehend beschriebenen Synthesefasern sind nicht besonders eingeschränkt, und im allgemeinen kann jede beliebige Faser mit einer Länge von 1 bis 200 mm und einem Durchmesser von 0.1 bis 100 Denier (Gramm pro 9 000 Meter) bevorzugt verwendet werden. Bevorzugte thermoplastische Fasern weisen eine Länge von 3 bis 50 mm, besonders bevorzugte eine Länge von 6 bis 12 mm auf. Der bevorzugte Durchmesser der thermoplastischen Faser liegt zwischen 1,4 und 10 Decitex, besonders bevorzugt zwischen 1,7 und 3,3 Decitex (Gramm pro 10 000 Meter). Die Form ist nicht besonders eingeschränkt und Beispiele schließen gewebeartige, schmale zylinderartige, geschnitten-/spaltgarnartige, stapelfaserartige und endlosfaserartige ein.

- Die Fasern in der erfindungsgemäßen absorbierenden Zusammensetzung können hydrophil, hydrophob oder eine Kombination aus beiden sein. Gemäß der Definition von Robert F. Gould in der Publikation "Kontaktwinkel, Benetzbarkeit und Adhäsion", American Chemical Society (1964) wird eine Faser als hydrophil bezeichnet, wenn der Kontaktwinkel zwischen der Flüssigkeit und der Faser (bzw. ihrer Oberfläche) kleiner als 90° ist, oder wenn die Flüssigkeit zum spontanen Spreiten auf derselben Oberfläche tendiert. Beide Vorgänge sind in aller Regel coexistent. Umgekehrt wird eine Faser als hydrophob bezeichnet, wenn ein Kontaktwinkel von größer als 90° ausgebildet wird und kein Spreiten beobachtet wird.

Bevorzugt wird hydrophiles Fasermaterial eingesetzt. Besonders bevorzugt gelangt Fasermaterial zum Einsatz, das zur Körperseite hin schwach hydrophil und in der Region um die hochquellfähigen Hydrogele am stärksten hydrophil ist. Im Herstellungsprozeß wird durch den Einsatz von Schichten unterschiedlicher Hydrophilie ein Gradient erzeugt, der die auftreffende Flüssigkeit zum Hydrogel kanalisiert, wo letztendlich die Absorption erfolgt.

Geeignete hydrophile Fasern für den Einsatz in der erfindungsgemäßen absorbierenden Zusammensetzung sind beispielsweise Cellulosefasern, modifizierte Cellulosefasern, Rayon, Polyesterfasern wie z. B. Polyethylenterephthalat (DACRON®), und hydrophiles Nylon (HYDROFIL®). Geeignete hydrophile Fasern können auch erhalten werden durch Hydrophilierung hydrophober Fasern, wie z.B. die Behandlung thermoplastischer Fasern, erhalten aus Polyolefinen (wie z. B. Polyethylen oder Polypropylen, Polyamide, Polystyrole, Polyurethane usw.) mit Tensiden oder Silica. Aus Kostengründen und aus Gründen der Verfügbarkeit werden jedoch Cellulosefasern bevorzugt.

Die hochquellfähigen Hydrogelpartikel werden in das beschriebene Fasermaterial eingebettet. Dies kann auf vielfältige Weise geschehen, indem man z. B. mit dem Hydrogelmaterial und den Fasern zusammen eine Absorptionsschicht in Form einer Matrix aufbaut, oder durch Einlagerung hochquellfähiger Hydrogele in Schichten aus Fasergemisch, wo sie letztendlich fixiert werden, sei es durch Haftmittel oder Laminierung der Schichten.

Die flüssigkeitsaufnehmende und -verteilende Fasermatrix kann dabei aus synthetischer Faser oder Cellulosefaser oder einem Gemisch aus synthetischer Faser und Cellulosefaser bestehen, wobei das Mischungsverhältnis von (100 bis 0) synthetische Faser : (0 bis 100) Cellulosefaser variieren kann. Die eingesetzten Cellulosefasern können zur Erhöhung der Formbeständigkeit des Hygieneartikels zusätzlich chemisch versteift sein.

Die chemische Versteifung von Cellulosefasern kann auf unterschiedlichen Wegen erreicht werden. Zum einen kann eine Faserversteifung erreicht werden durch Zusatz geeigneter Überzüge / Coatings zum Fasermaterial. Derartige Zusätze schließen beispielsweise Polyamid-Epichlorhydrin-Überzüge (Kymene® 557 H, Hercules, Inc. Wilmington Delaware, USA), Polyacrylamid- Überzüge (beschrieben in US 3,556,932 oder als Handelsprodukt der Marke Parex® 631 NC, American Cyanamid Co., Stamford, CT, USA), Melamin-Formaldehyd-Überzüge und Polyethylenimin-Überzüge mit ein.

Die chemische Versteifung von Cellulosefasern kann auch durch chemische Reaktion erfolgen. So kann z. B. die Zugabe von geeigneten Vernetzersubstanzen eine Vernetzung bewirken, die innerhalb der Faser stattfindet. Geeignete Vernetzersubstanzen sind typische Substanzen, die zur Vernetzung von Monomeren eingesetzt werden. Mit eingeschlossen, jedoch nicht limitiert darauf, sind C₂-C₈ Dialdehyde, C₂-C₈ Monoaldehyde mit saurer Funktionalität, und insbesondere C₂-C₉ Polycarbonsäuren. Spezifische Substanzen aus dieser Reihe sind beispielsweise Glutaraldehyd, Glyoxal, Glyoxylsäure, Formaldehyd und Citronensäure. Diese Substanzen reagieren mit mindestens 2 Hydroxyl-Gruppen innerhalb einer einzelnen Cellulosekette oder zwischen zwei benachbarten Celluloseketten innerhalb einer einzelnen Cellulosefaser. Durch die Vernetzung erfolgt eine Versteifung der Fasern, die durch diese Behandlung eine größere Formbeständigkeit verliehen bekommen. Zusätzlich zu ihrem hydrophilen Charakter weisen diese Fasern einheitliche Kombinationen aus Versteifung und Elastizität auf. Diese physikalische Eigenschaft ermöglicht es, die kapillare Struktur auch bei gleichzeitigem Kontakt mit Flüssigkeit und Kompressionskräften beizubehalten und ein vorzeitiges Kollabieren zu verhindern.

Chemisch vernetzte Cellulosefasern sind bekannt und in WO 91/11162, US 3,224,926, US 3,440,135, US 3,932,209, US 4,035,147, US 4,822,453, US 4,888,093, US 4,898,642 und US 5,137,537 beschrieben. Die chemische Vernetzung bewirkt eine Versteifung des Fasermaterials, was sich letztendlich in einer verbesserten Formbeständigkeit des gesamten Hygieneartikels widerspiegelt. Die einzelnen Schichten werden durch dem Fachmann bekannte Methoden, wie z. B. Verschmelzen durch Wärmebehandlung, Zugabe von Schmelzklebern, Latexbindern usw. miteinander verbunden.

Beispiele für Verfahren, mit denen man eine absorbierende Zusammensetzung erhält, die beispielsweise aus in ein Fasermaterial-Gemisch aus synthetischen Fasern (a) und Cellulosefasern (b) eingebetteten hochquellfähigen Hydrogelen (c) besteht, wobei das Mischungsverhältnis von (100 bis 0) synthetische Faser : (0 bis 100) Cellulosefaser variieren kann, schließen (1) ein Verfahren, bei dem (a), (b) und (c) gleichzeitig gemischt werden, (2) ein Verfahren, bei dem ein Gemisch aus (a) und (b) in (c) eingemischt wird, (3) ein Verfahren, bei dem ein Gemisch aus (b) und (c) mit (a) gemischt wird, (4) ein Verfahren, bei dem ein Gemisch aus (a) und (c) in (b) eingemischt wird, (5) ein Verfahren, bei dem (b) und (c) gemischt werden und (a) kontinuierlich zudosiert wird, (6) ein Verfahren, bei dem (a) und (c) gemischt werden und (b) kontinuierlich zudosiert wird, und (7) ein Verfahren, bei dem (b) und (c) getrennt in (a) eingemischt werden, ein. Von diesen Beispielen sind die Verfahren (1) und (5) bevorzugt. Die Vorrichtung, die in diesem

Verfahren verwendet wird, ist nicht besonders eingeschränkt und es kann eine übliche, dem Fachmann bekannte Vorrichtung verwendet werden.

Die entsprechend erzeugte absorbierende Zusammensetzung kann optional einer Hitzebehandlung unterworfen werden, so daß eine Absorptionsschicht mit hervorragender Formbeständigkeit im feuchten Zustand resultiert. Das Verfahren zur Hitzebehandlung ist nicht besonders eingeschränkt. Beispiele schließen Hitzebehandlung durch Zufuhr heißer Luft oder Infrarotbestrahlung mit ein. Die Temperatur bei der Hitzebehandlung liegt im Bereich 60 °C bis 230 °C, bevorzugt zwischen 100 °C und 200 °C, besonders bevorzugt zwischen 100 °C und 180 °C.

Die Dauer der Hitzebehandlung hängt ab von der Art der synthetischen Faser, deren Menge und der Herstellungsgeschwindigkeit des Hygieneartikels. Generell beträgt die Dauer der Hitzebehandlung zwischen 0.5 Sekunde bis 3 Minuten, bevorzugt 1 Sekunde bis 1 Minute.

Die absorbierende Zusammensetzung wird im allgemeinen beispielsweise mit einer für Flüssigkeit durchlässigen Deckschicht und einer für Flüssigkeit undurchlässigen Unterschicht versehen. Weiterhin werden Beinabschlüsse und Klebebänder angebracht und so der Hygieneartikel fertiggestellt. Die Materialien und Arten der durchlässigen Deckschicht und undurchlässigen Unterschicht, sowie der Beinabschlüsse und Klebebänder sind dem Fachmann bekannt und nicht besonders eingeschränkt.

25 Beschreibung der Testmethoden

Zentrifugenretentionskapazität (CRC Centrifuge Retention Capacity)

Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des Hydrogels im Teebeutel bestimmt. Zur Bestimmung der CRC werden 0.2000 ± 0.0050 g getrocknetes Hydrogel (Kornfraktion 106 – 850 µm) in einem 60 x 85 mm großen Teebeutel eingewogen, der anschließend verschweißt wird. Der Teebeutel wird für 30 Minuten in einen Überschuß von 0.9 Gew.-%igen Kochsalzlösung gegeben (mindestens 0,83 l Kochsalz-Lösung / 1 g Polymerpulver). Anschließend wird der Teebeutel 3 Minuten lang bei 250 g zentrifugiert. Die Bestimmung der Flüssigkeitsmenge geschieht durch Auswägen des zentrifugierten Teebeutels.

Free Swell Rate (FSR)

Zur Bestimmung der Free Swell Rate werden 1,00 g (W_H) Hydrogel gleichmäßig auf dem Boden einer Plastikschaale mit einem runden Boden von ca. 6 cm ausgebreitet. Die Plastikschaale hat eine Höhe von ca. 2,5 cm und besitzt eine quadratische Öffnung von ca. 7,5 cm x 7,5 cm. Mit Hilfe eines Trichters werden nun 20 g (W_U) einer synthetischen Harnersatzlösung, herstellbar durch Auflösen von 2,0 g KCl, 2,0 g Na_2SO_4 , 0,85 g $NH_4H_2PO_4$, 0,15 g $(NH_4)_2HPO_4$, 0,19 g $CaCl_2$ und 0,23 g $MgCl_2$ in 1 Liter destilliertem Wasser, in das Zentrum der Plastikschaale zugegeben. Sobald die Flüssigkeit Kontakt mit dem Hydrogel hat, wird die Zeitmessung begonnen und erst dann gestoppt, wenn das Hydrogel die gesamte Flüssigkeit vollständig aufgenommen hat, d. h. bis keine freie Flüssigkeit mehr zu erkennen ist. Diese Zeit wird als t_A notiert. Die Free Swell Rate berechnet sich dann gemäß

$$FSR = W_U / (W_H \times t_A).$$

Saline Flow Conductivity (SFC)

Die Testmethode zur Bestimmung der SFC ist beschrieben in WO 95/26209.

Vortex-Test

In ein 100 ml-Becherglas werden 50 ml 0,9 Gew.-%ige NaCl-Lösung vorgelegt und unter Rühren bei 600 Upm werden mittels eines Magnetrührers 2,00 g Hydrogel schnell so zugegeben, daß ein Klumpen vermieden wird. Es wird die Zeit in Sekunden gemessen, bis der durch das Rühren entstehende Wirbel (engl. = vortex) der Flüssigkeit geschlossen und eine glatte Oberfläche entstanden ist.

Acquisition Time / Rewet unter Druck

Die Untersuchung wird an sogenannten Labor-Pads durchgeführt. Zur Herstellung dieser Labor-Pads werden 11,2 g Cellulose-Fluff und 23,7 g Hydrogel in einer Luft-Kammer homogen verwirbelt und durch Anlegen eines leichten Unterdruckes auf eine Form der Größe 12 x 26 cm abgelegt. Diese Zusammensetzung wird dann in Tissue-Papier eingeschlagen und bei einem Druck von 200 bar 2 mal 15 Sekunden lang verpreßt. Ein auf diese Weise hergestellter Labor-Pad wird auf einer waagerechten Unterlage befestigt. Die Mitte des Pads wird bestimmt und markiert. Die Aufgabe von synthetischer

Harnersatzlösung erfolgt durch eine Kunststoffplatte mit einem Ring in der Mitte (Innendurchmesser des Ringes 6,0 cm, Höhe 4,0 cm). Die Platte wird belastet mit zusätzlichen Gewichten, so daß die Gesamtbelastung des Pads 13,6 g/cm² beträgt. Die Kunststoffplatte wird auf dem Pad so plaziert, daß der Mittelpunkt des Pads gleichzeitig die Mitte des Aufgaberings darstellt. Es werden dreimal 100 ml 0,9 Gew.-%ige Kochsalz-Lösung aufgegeben. Die Kochsalz-Lösung wird in einem Meßzylinder abgemessen und durch den Ring in der Platte in einem Schuß auf den Pad aufgegeben. Gleichzeitig mit der Aufgabe wird die Zeit gemessen, die zum kompletten Eindringen der Lösung in den Pad notwendig ist. Die gemessene Zeit wird als Acquisition Time 1 notiert. Danach wird der Pad mit einer Platte für 20 Min belastet, wobei die Belastung weiterhin bei 13,6 g/cm² gehalten wird. Nach dieser Zeit wird die Platte entfernt, auf den Mittelpunkt werden 10 g $\pm 0,5$ g vom Filterpapier (Schleicher & Schuell, 1450 CV) gelegt und mit einem Gewicht (Fläche 10 x 10 cm, Gewicht 3,5 kg) für 15 s belastet. Nach dieser Zeit wird das Gewicht entfernt, und das Filterpapier wird zurückgewogen. Der Gewichtsunterschied wird als Rewet 1 notiert. Danach wird die Kunststoffplatte mit Aufgabering erneut auf den Pad gelegt und die zweite Aufgabe der Flüssigkeit erfolgt. Die gemessene Zeit wird als Acquisition Time 2 notiert. Die Prozedur wird wiederholt wie beschrieben, aber für die Rewet Untersuchung werden 45g $\pm 0,5$ g Filterpapier verwendet. Der Rewet 2 wird notiert. Bei der Bestimmung von Acquisition Time 3 wird auf die gleiche Weise verfahren. Bei der Bestimmung von Rewet 3 werden 50g $\pm 0,5$ g Filterpapier gebraucht.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiele

Zur Untersuchung gelangten hochquellfähige Hydrogele, die in den folgenden Tabellen mit den Buchstaben A bis K bezeichnet wurden.

Bei den Proben C, F, I und J handelt es sich um Vergleichsmuster, die nicht den erfindungsgemäßen Auswahlkriterien entsprechen und somit nicht den erfindungsgemäßen absorbierenden Zusammensetzungen genügen können.

Sehr deutlich ist zu erkennen, daß diese Produkte bei den Austestungen der Acquisition Time und des Rewet vor allem bei der dritten Aufgabe der Harnersatzlösung (Acquisition Time 3, Rewet 3) enorm von den Produkten abweichen, die nach den erfindungsgemäßen Auswahlkriterien entsprechen.

Beispiele:*Untersuchte Hydrogele:*

Produkt	CRC	SFC	Free Swell Rate	Vortex time
A	27,2 g/g	$160 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$	0,25 g/gs	
B	25,8 g/g	$210 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$		105 s
C	24,9 g/g	$280 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$	0,10 g/gs	
D	28,9 g/g	$115 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$		80 s
E	29,5 g/g	$100 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$	0,56 g/gs	
F	29,2 g/g	$35 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$	0,52 g/gs	
G	32,6 g/g	$95 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$		58 s
H	35,4 g/g	$90 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$		45 s
I	34,0 g/g	$20 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$		35 s
J	22,3 g/g	$250 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$	0,22 g/gs	
K	25,6 g/g	$330 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s/g}$		20 s

Ergebnisse des Acquisition time/Rewet-Test:

Produkt	Acquisition time 1	Acquisition time 2	Acquisition time 3	Rewet 1	Rewet 2	Rewet 3
A	23 s	53 s	94 s	<0,1 g	0,5 g	2,6 g
B	25 s	48 s	72 s	<0,1 g	0,6 g	2,9 g
C	22 s	52 s	125 s	<0,1 g	0,9 g	4,2 g
D	26 s	55 s	78 s	<0,1 g	0,4 g	1,8 g
E	28 s	54 s	83 s	<0,1 g	0,5 g	2,1 g
F	27 s	56 s	144 s	<0,1 g	0,5 g	3,7 g
G	29 s	55 s	90 s	<0,1 g	0,3 g	1,6 g
H	26 s	58 s	94 s	<0,1 g	0,4 g	1,3 g
I	29 s	63 s	159 s	<0,1 g	0,5 g	3,9 g
J	24 s	44 s	88 s	<0,1 g	0,9 g	5,2 g
K	24 s	38 s	64 s	<0,1 g	0,6 g	2,8 g

Patentansprüche

1. Wasserabsorbierende Zusammensetzung, enthaltend 30 bis 100 Gew.-%, bezogen
auf die wasserabsorbierende Zusammensetzung, nicht wasserlösliche
5 wasserquellfähige Hydrogele, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrogele folgende
Merkmale aufweisen:
 - Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von mindestens 24 g/g,
 - Saline Flow Conductivity (SFC) von mindestens $80 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ und
 - 10 - Free Swell Rate (FSR) von mindestens 0,15 g/g s und/oder Vortex Time von
maximal 160 s.
2. Wasserabsorbierende Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, daß die wasserquellfähigen Hydrogele in Verbindung mit einem
15 Trägermaterial für die Hydrogele vorliegen.
3. Wasserabsorbierende Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch
gekennzeichnet, daß die wasserquellfähigen Hydrogele als Partikel in einer
Polymerfasermatrix oder einem offenporigen Polymerschaum eingebettet
20 vorliegen, an einem flächigen Trägermaterial fixiert sind oder als Partikel in aus
einem Trägermaterial gebildeten Kammern vorliegen.
4. Wasserabsorbierende Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrogele mit einem sterischen oder
25 elektrostatischen Abstandhalter beschichtet sind.
5. Verfahren zur Herstellung von wasserabsorbierenden Zusammensetzungen nach
einem der Ansprüche 2 bis 4 durch
 - 30 - Herstellen der wasserquellfähigen Hydrogele,
 - gegebenenfalls Beschichten der Hydrogele mit einem sterischen oder elektrosta-
tischen Abstandhalter,
 - Verbinden der Hydrogele mit dem Trägermaterial, vorzugsweise Einbringen der
Hydrogele in eine Polymerfasermatrix oder einen offenporigen Polymerschaum
35 oder in aus einem Trägermaterial gebildete Kammern oder Fixieren an einem
flächigen Trägermaterial.

6. Verwendung von wasserabsorbierenden Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Hygieneartikeln oder anderen Artikeln, die zur Absorption wässriger Flüssigkeiten dienen.
- 5 7. Hygieneartikel, enthaltend eine wasserabsorbierende Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zwischen einem flüssigkeitsdurchlässigen Deckblatt und einem flüssigkeitsundurchlässigen Rückblatt.
8. Hygieneartikel nach Anspruch 7 in Form von Windeln, Damenbinden oder
10 Inkontinenzprodukten.
9. Verfahren zur Verbesserung des Leistungsprofils von wasserabsorbierenden Zusammensetzungen durch Erhöhung der Permeabilität, Kapazität und Anquellgeschwindigkeit der wasserabsorbierenden Zusammensetzungen durch
15 Einsatz von nicht wasserlöslichen wasserquellfähigen Hydrogelen, die folgendes Eigenschaftsspektrum zeigen:
- Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von mindestens 24 g/g,
 - Saline Flow Conductivity (SFC) von mindestens $80 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ und
 - 20 - Free Swell Rate (FSR) von mindestens 0,15 g/g s und/oder Vortex Time von maximal 160 s,
- in den wasserabsorbierenden Zusammensetzungen.
- 25 10. Verfahren zur Bestimmung von wasserabsorbierenden Zusammensetzungen mit hoher Permeabilität, Kapazität und Anquellgeschwindigkeit durch Messung der Zentrifugenretentionskapazität (CRC), Saline Flow Conductivity (SFC), Free Swell Rate (FSR) und/oder Vortex Time für in einer gegebenen wasserabsorbierenden Zusammensetzung enthaltene nicht wasserlösliche, wasserquellfähige Hydrogele
30 und Bestimmung der wasserabsorbierenden Zusammensetzungen, deren Hydrogele folgendes Eigenschaftsspektrum zeigen:
- CRC von mindestens 24 g/g,
 - SFC von mindestens $80 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ und
 - 35 - FSR von mindestens 0,15 g/g s und/oder Vortex Time von maximal 160 s.

11. Verwendung von wasserabsorbierenden Zusammensetzungen, die nicht wasserlösliche, wasserquellfähige Hydrogele enthalten, welche folgende Merkmale aufweisen:
- 5 - Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von mindestens 24 g/g,
 - Saline Flow Conductivity (SFC) von mindestens $80 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s/g}$ und
 - Free Swell Rate (FSR) von mindestens 0,15 g/g s und/oder Vortex Time von
 mal 160 s,
- 10 in Hygieneartikeln oder anderen Artikeln, die zur Absorption wässriger Flüssigkeiten dienen, zur Erhöhung der Permeabilität, Kapazität und Anquellgeschwindigkeit.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/15150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61L15/60 B01J20/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61L B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 25393 A (AMCOL INTERNATIONAL CORPORATION) 27 May 1999 (1999-05-27)	1-3,5-11
Y	page 49, line 18 - line 20 page 106, line 5 - line 28 page 41, line 13 - line 28; claims 43,47,49,88	4
Y	WO 00 63295 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 26 October 2000 (2000-10-26) page 30, line 22 -page 31, line 22 page 45, line 38 - line 39	4
A	DE 199 09 653 A (STOCKHAUSEN) 7 September 2000 (2000-09-07) page 7; example 2 page 6, line 5 - line 17 page 3, line 15 - line 18	1-3,5-11
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 April 2002

Date of mailing of the international search report

19/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hilgenga, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/15150

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 38541 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 5 August 1999 (1999-08-05) page 7, line 4 - line 6 page 18, line 23 -page 19, line 19; claim 16 ----	1-3,5-11
A	WO 00 62825 A (KIMBERLY-CLARK WORLDWIDE INC.) 26 October 2000 (2000-10-26) claims 1,6 ----	1,4
A	US 5 716 707 A (S. MUKAIDA) 10 February 1998 (1998-02-10) column 5, line 54 -----	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/15150

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9925393 A	27-05-1999	US 6072101 A	06-06-2000
		US 6235965 B1	22-05-2001
		US 6222091 B1	24-04-2001
		AU 1522199 A	07-06-1999
		BR 9814686 A	20-11-2001
		CA 2310691 A1	27-05-1999
		CN 1286635 T	07-03-2001
		EP 1042013 A2	11-10-2000
		FI 20001087 A	28-06-2000
		HR 20000308 A1	31-12-2000
		HU 0101141 A2	28-08-2001
		JP 2001523733 T	27-11-2001
		NO 20002546 A	20-06-2000
		PL 340959 A1	12-03-2001
		SI 20362 A	30-04-2001
		SK 7372000 A3	09-10-2000
		WO 9925393 A2	27-05-1999
		US 6159591 A	12-12-2000
		US 6342298 B1	29-01-2002
		US 2001001312 A1	17-05-2001
		US 2001029358 A1	11-10-2001
		US 2002015846 A1	07-02-2002
		US 2001044612 A1	22-11-2001
		ZA 9810461 A	17-05-1999
		US 2002007166 A1	17-01-2002
WO 0063295 A	26-10-2000	DE 19917919 A1	01-02-2001
		DE 19931720 A1	11-01-2001
		WO 0063295 A1	26-10-2000
		EP 1175460 A1	30-01-2002
DE 19909653 A	07-09-2000	DE 19909653 A1	07-09-2000
		AU 3807000 A	28-09-2000
		BR 0008737 A	02-01-2002
		CN 1342180 T	27-03-2002
		CZ 20013129 A3	16-01-2002
		WO 0053664 A1	14-09-2000
		EP 1169372 A1	09-01-2002
WO 9938541 A	05-08-1999	WO 9938541 A1	05-08-1999
		AU 5930898 A	16-08-1999
		CA 2319078 A1	05-08-1999
		EP 1051203 A1	15-11-2000
		JP 2000513408 T	10-10-2000
		TW 420706 B	01-02-2001
WO 0062825 A	26-10-2000	ZA 9900610 A	28-07-1999
		AU 4356500 A	02-11-2000
		BR 0009808 A	08-01-2002
		EP 1171171 A2	16-01-2002
US 5716707 A	10-02-1998	WO 0062825 A2	26-10-2000
		JP 2909692 B2	23-06-1999
		JP 6248187 A	06-09-1994
		JP 2652316 B2	10-09-1997
		JP 6245958 A	06-09-1994
		US 5672419 A	30-09-1997
		AT 186649 T	15-12-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/15150

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5716707	A	AU 663240 B2	28-09-1995
		AU 5484994 A	01-09-1994
		CA 2116160 A1	25-08-1994
		CN 1093932 A	26-10-1994
		DE 69421634 D1	23-12-1999
		DE 69421634 T2	02-03-2000
		EP 0612533 A1	31-08-1994
		ES 2138003 T3	01-01-2000
		FI 940845 A	25-08-1994
		KR 138239 B1	27-04-1998
		NO 940618 A	25-08-1994
		TR 28964 A	21-07-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/15150

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61L15/60 B01J20/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61L B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 25393 A (AMCOL INTERNATIONAL CORPORATION) 27. Mai 1999 (1999-05-27)	1-3,5-11
Y	Seite 49, Zeile 18 - Zeile 20 Seite 106, Zeile 5 - Zeile 28 Seite 41, Zeile 13 - Zeile 28; Ansprüche 43,47,49,88	4
Y	WO 00 63295 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 26. Oktober 2000 (2000-10-26) Seite 30, Zeile 22 -Seite 31, Zeile 22 Seite 45, Zeile 38 - Zeile 39	4
A	DE 199 09 653 A (STOCKHAUSEN) 7. September 2000 (2000-09-07) Seite 7; Beispiel 2 Seite 6, Zeile 5 - Zeile 17 Seite 3, Zeile 15 - Zeile 18 -/-	1-3,5-11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. April 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/04/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2260 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hilgenga, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int.ionales Aktenzeichen

PCT/EP 01/15150

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 38541 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 5. August 1999 (1999-08-05) Seite 7, Zeile 4 - Zeile 6 Seite 18, Zeile 23 -Seite 19, Zeile 19; Anspruch 16 ---	1-3,5-11
A	WO 00 62825 A (KIMBERLY-CLARK WORLDWIDE INC.) 26. Oktober 2000 (2000-10-26) Ansprüche 1,6 ---	1,4
A	US 5 716 707 A (S. MUKAIDA) 10. Februar 1998 (1998-02-10) Spalte 5, Zeile 54 -----	1-3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/15150

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9925393 A	27-05-1999	US 6072101 A	06-06-2000
		US 6235965 B1	22-05-2001
		US 6222091 B1	24-04-2001
		AU 1522199 A	07-06-1999
		BR 9814686 A	20-11-2001
		CA 2310691 A1	27-05-1999
		CN 1286635 T	07-03-2001
		EP 1042013 A2	11-10-2000
		FI 20001087 A	28-06-2000
		HR 20000308 A1	31-12-2000
		HU 0101141 A2	28-08-2001
		JP 2001523733 T	27-11-2001
		NO 20002546 A	20-06-2000
		PL 340959 A1	12-03-2001
		SI 20362 A	30-04-2001
		SK 7372000 A3	09-10-2000
		WO 9925393 A2	27-05-1999
		US 6159591 A	12-12-2000
		US 6342298 B1	29-01-2002
		US 2001001312 A1	17-05-2001
		US 2001029358 A1	11-10-2001
		US 2002015846 A1	07-02-2002
		US 2001044612 A1	22-11-2001
		ZA 9810461 A	17-05-1999
		US 2002007166 A1	17-01-2002
WO 0063295 A	26-10-2000	DE 19917919 A1	01-02-2001
		DE 19931720 A1	11-01-2001
		WO 0063295 A1	26-10-2000
		EP 1175460 A1	30-01-2002
DE 19909653 A	07-09-2000	DE 19909653 A1	07-09-2000
		AU 3807000 A	28-09-2000
		BR 0008737 A	02-01-2002
		CN 1342180 T	27-03-2002
		CZ 20013129 A3	16-01-2002
		WO 0053664 A1	14-09-2000
		EP 1169372 A1	09-01-2002
WO 9938541 A	05-08-1999	WO 9938541 A1	05-08-1999
		AU 5930898 A	16-08-1999
		CA 2319078 A1	05-08-1999
		EP 1051203 A1	15-11-2000
		JP 2000513408 T	10-10-2000
		TW 420706 B	01-02-2001
WO 0062825 A	26-10-2000	ZA 9900610 A	28-07-1999
		AU 4356500 A	02-11-2000
		BR 0009808 A	08-01-2002
		EP 1171171 A2	16-01-2002
US 5716707 A	10-02-1998	WO 0062825 A2	26-10-2000
		JP 2909692 B2	23-06-1999
		JP 6248187 A	06-09-1994
		JP 2652316 B2	10-09-1997
		JP 6245958 A	06-09-1994
		US 5672419 A	30-09-1997
		AT 186649 T	15-12-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/15150

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5716707 A		AU 663240 B2	28-09-1995
		AU 5484994 A	01-09-1994
		CA 2116160 A1	25-08-1994
		CN 1093932 A	26-10-1994
		DE 69421634 D1	23-12-1999
		DE 69421634 T2	02-03-2000
		EP 0612533 A1	31-08-1994
		ES 2138003 T3	01-01-2000
		FI 940845 A	25-08-1994
		KR 138239 B1	27-04-1998
		NO 940618 A	25-08-1994
		TR 28964 A	21-07-1997